

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-515049

(43) 公表日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 1 1 D 3/39

C 0 7 F 15/06

識別記号

F I

C 1 1 D 3/39

C 0 7 F 15/06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平9-515478  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)10月7日  
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)4月20日  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 6 / 0 4 3 5 3  
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 1 4 7 7 9  
(87) 国際公開日 平成9年(1997)4月24日  
(31) 優先権主張番号 9 5 2 1 4 3 1 . 8  
(32) 優先日 1995年10月19日  
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)  
(31) 優先権主張番号 9 6 0 9 5 4 9 . 2  
(32) 優先日 1996年5月8日  
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド  
スイス国, 4057 パーゼル, クリベックシュトラーセ 141  
(72) 発明者 ライナー, ディーター  
ドイツ国, 79400 カンデルン, ヴォルフスホイレ 10  
(72) 発明者 メッツガー, ジョルジュ  
フランス国, 68480 ムルナック, ヘレンヴェク 228  
(74) 代理人 弁理士 岡部 正夫 (外11名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白または洗浄組成物

(57) 【要約】

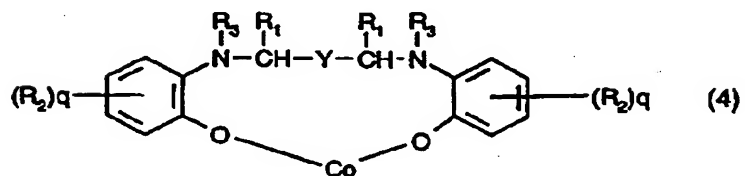
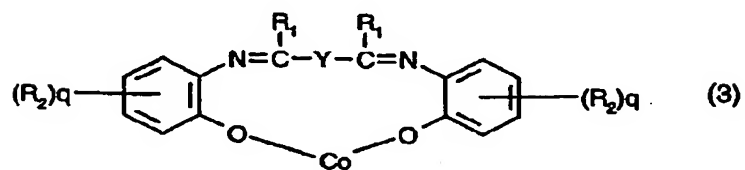
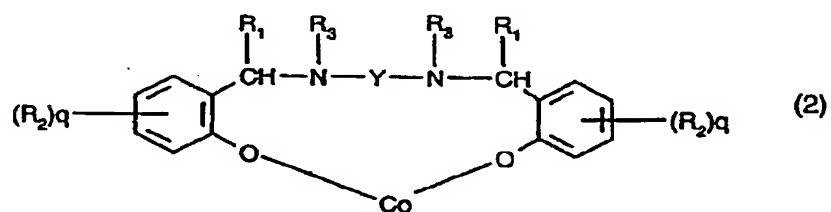
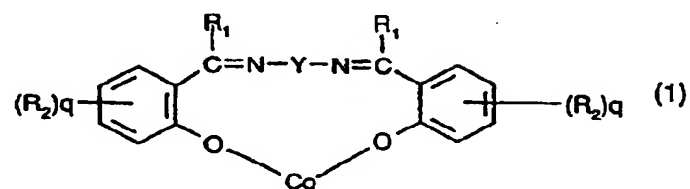
ペルオキシ化合物と特定のコバルト化合物とを含有する漂白または洗浄組成物ならびに繊維または食器を該漂白または洗浄組成物と接触させることにより繊維または食器を漂白または洗浄する方法が開示されている。

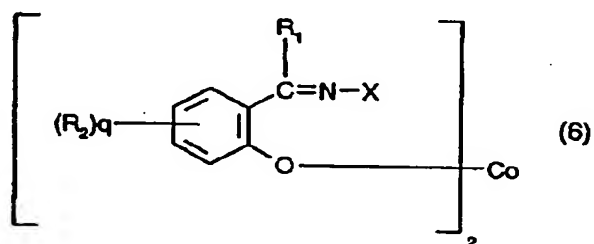
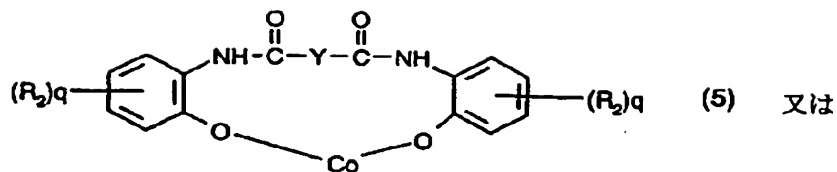
## 【特許請求の範囲】

1. 漂白または洗浄組成物であって、

(a) ペルオキシ化合物；および

(b) 下記式(1)，(2)，(3)，(4)，(5)または(6)のいずれかを有する1種以上のコバルト化合物のコバルト0.0005乃至0.5重量%：





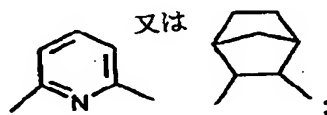
(式中、

$R_1$  は水素、アルキル、シクロアルキルまたはアリールであり；

$R_2$  は水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、NH (アルキル)、N (アルキル)<sub>2</sub>、N<sup>+</sup> (アルキル)<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>M、COOMまたはヒドロキシであり；

$R_3$  は水素またはアルキルであり；

Yは直接結合、アルキレン、シクロヘキシレン、o-、m-もしくはp-フェニレン、C(=O)-C(=O)を意味するか、またはYは下記式のいずれかの残基を意味し：



Xはアルキル、-CH<sub>2</sub>COOC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、アリール、-NH-フェニル、ヒドロキシ、アミノまたは-NH-C(=O)-NH<sub>2</sub>であり；

Mは水素、アルカリ金属原子、アンモニウムまたはアミンから形成された陽イオンであり；

qは0、1、2または3であり、ただし、式(1)の化合物において、Yがアル

キレンの場合、 $q$ は1、2または3である）。

2.

(a) ペルオキシ化合物；および

(b) 式(1)乃至(6)のいずれかを有する1種以上のコバルト化合物のコバルト0.005乃至0.05重量%を含有する請求項1記載の組成物。

3. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$  ( $M$ は請求項1で定義した意味を有する)であり、 $q$ が1であり、かつ $Y$ が非置換 $C_2-C_4$ -アルキレン、 $NH$ によって中断された $C_2-C_8$ -アルキレン、場合により置換されたフェニルまたは $o$ -、 $m$ -もしくは $p$ -フェニレンによって中断または置換された $C_2-C_8$ -アルキレンであるか、または $Y$ が場合により置換された $o$ -、 $m$ -もしくは $p$ -フェニレンである式(1)が存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

4. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$  ( $M$ は請求項1で定義した意味を有する)であり、 $R_3$ が水素であり、 $q$ が0または1であり、かつ $Y$ が $NH$ によって中断された $C_2-C_8$ -アルキレンである式(2)または(4)の化合物が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

5. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$  ( $M$ は請求項1で定義した意味を有する)であり、 $q$ が0または1であり、かつ $Y$ が $NH$ によって中断された $C_2-C_8$ -アルキレンである式(3)の化合物が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

6. 各 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$  ( $M$ は請求項1記載で定義した意味を有する)であり、 $q$ が0または1であり、かつ $Y$ が直接結合である式(5)の化合物

が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

7. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$  ( $M$ は請求項1で定義した意味を有する)であり、 $q$ が1であり、かつ $X$ がOHである式(6)の化合物が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

8. ペルオキシ成分(a)が過酸化水素、過酸化水素を遊離する化合物、ペルオキシ酸、ペルオキシ酸漂白前駆体またはこれらの混合物である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

9. 過酸化水素を遊離する化合物がアルカリ金属の過酸化物、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩または過硫酸塩；ペルオキシラウリン酸、ペルオキシ安息香酸、ジペルオキシイソフタル酸、1、12-ジペルオキシドデカン酸または尿素過酸化物；またはこれらの混合物である請求項8記載の組成物。

10. 過酸化水素を遊離する化合物が過炭酸ナトリウムまたは過ホウ酸ナトリウムである請求項9記載の組成物。

11. ペルオキシ酸漂白前駆体が以下のものである請求項8記載の組成物：ベンゾ（4H）-1、3-オキサジン-4-オン誘導体、

2-（N、N、N-トリメチルアンモニウム）エチルナトリウム-4-スルホフェニルカーボネートクロライド（SPCC）、

N-オクチル、N、N-ジメチル-N10-カルボフェノキシデシルアンモニウムクロライド（ODC）、

3-（N、N、N-トリメチルアンモニウム）プロピルナトリウム-4-スルホフェニルカルボキシレート、

N、N、N-トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホナート、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホナート（SBOBS）、

N、N、N'、N'-テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）、

ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホナート、

ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート、および

ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホナート（NOBS）。

12. ペルオキシ酸漂白前駆体が置換2-フェニル-ベンゾ（4H）-1、3-オキサジン-4-オン、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホナートまたはN、N、N'、N'-テトラアセチルエチレンジアミンである請求項11記載の組成物。

13. ペルオキシ化合物の量が組成物の全重量を基準にして0.5乃至50重量%である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

14. ペルオキシ化合物の量が組成物の全重量を基準にして2乃至20重量%である請求項13記載の組成物。

15. さらに界面活性剤と洗浄剤ビルダーとを含有している前記請求項のいずれかに記載の繊維漂白または洗浄組成物。

16. 陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤5乃至50%を含有する請求項15記載の組成物。

17. 陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤5乃至25%を含有する請求項16記載の組成物。

18. 陰イオン界面活性剤が硫酸エステル、スルホン酸エステルまたはカルボン酸エステル界面活性剤またはこれらの混合物である請求項16または17記載の組成物。

19. 非イオン界面活性剤が、エチレンオキシドとC<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>第一アルコールとの1モルあたりエチレンオキシド3乃至8モルを有する縮合物である請求項16

または17記載の組成物。

20. 洗浄剤ビルダー5乃至80%を含有する請求項15記載の組成物。

21. 洗浄剤ビルダー10乃至60%を含有する請求項20記載の組成物。

22. 1種以上のコバルトと結合可能な剤が存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

23. コバルトと結合可能な剤がアミノカルボキシレート、アミノホスホネート、ポリアミンまたはこれらの混合物である請求項22記載の組成物。

24. コバルトと結合可能な剤がジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸またはこれらの塩；またはジエチレントリアミンである請求項23記載の組成物。

25. コバルトと結合可能な剤が組成物の重量を基準にして0.1乃至10%の量で存在する請求項22乃至24のいずれかに記載の組成物。

26. さらに洗浄剤ビルダー成分と緩衝剤とを含有する請求項1乃至18のいずれかに記載の食器洗浄組成物。

27. 洗浄剤ビルダーがアルカリ金属リン酸塩、炭酸塩または重炭酸塩；ケイ酸塩；アルミノケイ酸塩；ポリカルボン酸塩；ポリカルボン酸；有機ホスホネート

ト；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホナート）；またはこれらの混合物である請求項20または26のいずれかに記載の組成物。

28. プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、オキシダーゼまたはアミラーゼ酵素が存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

29. 洗浄剤ビルダーがクエン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、ゼオライトまたはこれら物質の任意の混合物である請求項27記載の組成物。

30. 低乃至非発泡性非イオン界面活性剤0.1乃至10重量%を含有する請求項27乃至29のいずれかに記載の組成物。

31. 低乃至非発泡性非イオン界面活性剤0.5乃至5重量%を含有する請求項30記載の組成物。

32. 洗浄剤ビルダー成分5乃至60重量%と緩衝剤5乃至75重量%とを含有する請求項27乃至32のいずれかに記載の組成物。

33. 緩衝剤がアルカリ金属炭酸塩、重炭酸塩、ホウ酸塩またはケイ酸塩である請求項32記載の組成物。

34. ケイ酸塩が $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ の比が2 : 1乃至1 : 4の範囲内であるケイ酸ナトリウムである請求項33記載の組成物。

35.  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ の比が2 : 1乃至1 : 4の範囲内である請求項34記載の組成物。

36. 洗浄サイクル中に不安定な染料が繊維間を移動するのを防止するために有用なことが知られている1種以上のポリマー；蛍光増白剤；汚れ沈殿防止剤；pH調整のための塩；泡調節剤；スケール防止剤；ガラス器上の斑点発生を減少させるために有効なクレー；噴霧乾燥および造粒特性を調節するための塩；芳香剤；静電防止および柔軟剤；酵素；光漂白剤；顔料；および色直し剤を含有する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

37. 洗浄サイクル中に不安定な染料が繊維間を移動するのを防止するために有用なことが知られているポリマーが、場合により陰イオンまたは陽イオン置換基の導入によって変性されたポリビニルピロリドンである請求項36記載の組成

物。

38. 粉末または顆粒の形状である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

39. 液状であり、かつ0乃至5%の水を含有している請求項1乃至37のい

ずれかに記載の組成物。

40. 請求項38記載の組成物の製造方法であって、成分(a)と(b)以外のすべての成分を含有する水性スラリーを噴霧乾燥することによって基材粉末を製造し；次いでこの基材粉末に乾式混合によって成分(a)と(b)とを加える方法。

41. 請求項38記載の組成物の製造方法であって、界面活性剤成分とビルダー成分とを含む水性スラリーに成分(b)を加え、次にこのスラリーを噴霧乾燥し、しかるのちこの混合物に成分(a)を乾式混合する方法。

42. 請求項38記載の組成物の製造方法であって、陰イオン界面活性剤成分とビルダー成分とを含有し、非イオン界面活性剤成分は存在しないか、または一部分だけ存在する水性スラリーを用意し；非イオン界面活性剤成分に成分(b)を配合し、これを次に噴霧乾燥した基材粉末に加え；そして最後に成分(a)をこの混合物に乾式混合する方法。

43. 漂白または洗浄されるべき繊維または食器を有効量の請求項1乃至39のいずれかに記載の漂白または洗浄組成物と接触させることを特徴とする漂白または洗浄方法。

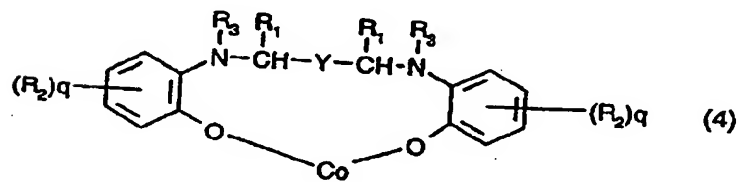
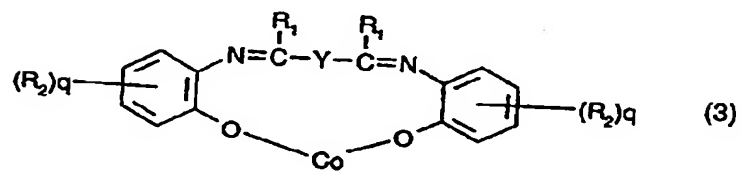
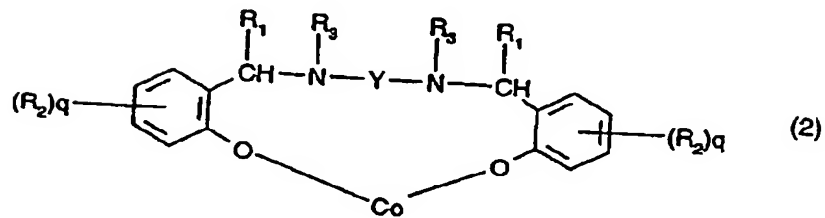
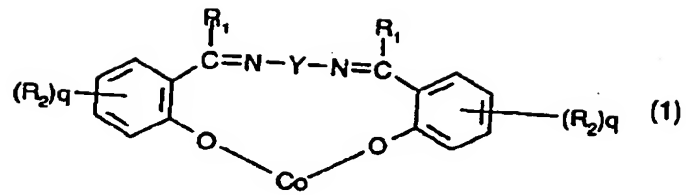
44. 漂白または洗浄組成物の使用量が、コバルト錯体(b)の量が漂白または洗浄浴に0.001乃至100ppmのコバルトを与えるような量である請求項43記載の方法。

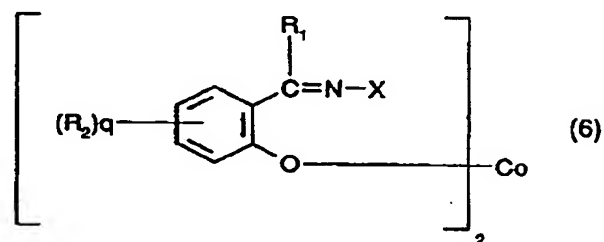
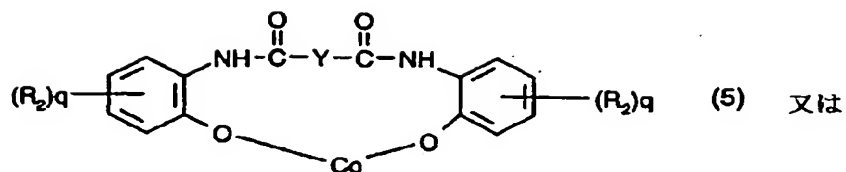
45. 漂白または洗浄組成物の使用量が、コバルト錯体(b)の量が漂白または洗浄浴に0.01乃至20ppmのコバルトを与えるような量である請求項44記載の方法。

46. 下記式(1)，(2)，(3)，(4)，(5)または(6)のいずれ

かを有する化合物：







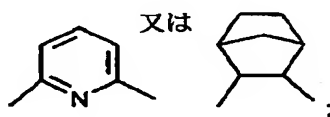
(式中、

R<sub>1</sub> は水素、アルキル、シクロアルキルまたはアリールであり；

R<sub>2</sub> は水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、NH (アルキル)、N (アルキル)<sub>2</sub>、N<sup>+</sup> (アルキル)<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>M、COOMまたはヒドロキシであり；

R<sub>3</sub> は水素またはアルキルであり；

Yは直接結合、アルキレン、シクロヘキシレン、o-、m-もしくはp-フェニレンを意味するかまたはYは下記式のいずれかの残基を意味する：



Xはアルキル、-CH<sub>2</sub>COOC<sub>1-4</sub>アルキル、アリール、-NH-フェニル、ヒドロキシ、アミノまたは-NH-C(=O)-NH<sub>2</sub>であり；

Mは水素、アルカリ金属原子、アンモニウムまたはアミンから形成された陽イオンであり；

qは0、1、2または3であり、ただし、式(1)の化合物において、Yがアルキレンの場合、qは1、2または3である)。

47. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$ （ $M$ は請求項1で定義した意味を有する）であり、 $q$ が1であり、かつ $Y$ が非置換 $C_2-C_4$ -アルキレン、NHによって中断された $C_2-C_8$ -アルキレン、場合により置換されたフェニルまたは $o$ -、 $m$ -もしくは $p$ -フェニレンによって置換または中断された $C_2-C_8$ -アルキレンであるか、または $Y$ が場合により置換された $o$ -、 $m$ -もしくは $p$ -フェニレンである式（1）の化合物である請求項46記載の化合物。

48. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$ （ $M$ は請求項1で定義した意味を有する）であり、 $R_3$ が水素であり、 $q$ が0または1であり、かつ $Y$ がNHによって中断された $C_2-C_8$ -アルキレンである式（2）または（4）の化合物である請求項46記載の化合物。

49. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$ （ $M$ は請求項1で定義した意味を有する）であり、 $q$ が0または1であり、かつ $Y$ がNHによって中断された $C_2-C_8$ -アルキレンである式（3）の化合物である請求項46記載の化合物。

50. 各 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$ （ $M$ は請求項1記載で定義した意味を有する）であり、 $q$ が0または1であり、かつ $Y$ が直接結合である式（5）の化合物である請求項46記載の化合物。

51. 各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、OHまたは $SO_3M$ （ $M$ は請求項1で定義した意味を有する）であり、 $q$ が1であり、かつ $X$ がOHである式（6）の化

合物である請求項46記載の化合物。

## 【発明の詳細な説明】

漂白または洗浄組成物

本発明はペルオキシ化合物と、漂白活性化剤としてのコバルト化合物とを含有する漂白または洗浄組成物に関する。

過酸化物漂白剤を含有する漂白または洗浄組成物は広く知られている。この種の組成物では、漂白剤は茶、コーヒー、フルーツスターチ、ワインによる汚れのごとき通常の家庭での汚れを、たとえば、被服または食器から、それら汚れた被服または食器を沸騰する漂白剤の存在下で洗浄することによって落とす役目をする。しかしながら、洗浄温度が60℃以下に低下すると、漂白剤の効果は相当に低下してしまう。

ある種の重金属またはその錯体が過酸化水素または過酸化水素を遊離する化合物の分解を触媒し、60℃以下の温度でも過酸化物化合物を有効に働かせる作用があることも周知である。

たとえば、米国特許第5,114,511号には、遷移金属(Mn, Co, FeまたはCu)と非(大)環状配位子、好ましくは、2,2-ビスピリジルアミンまたは2,2-ビスピリジルメタンとから形成された錯体によるペルオキシ化合物の活性化が記載されている。

さらに、EP-B-408131には、ペルオキシ化合物と、そのペルオキシ化合物の漂白作用についての触媒としての、特定の $\alpha$ -ヒドロキシベンズアルデヒドたとえば5-メチル-イソフタルアルデヒドおよび特定のアルキレンジアミンたとえば1,3-ジアミノプロパンから誘導された配位子のコバルト錯体とを含有する漂白組成物が記載されている。

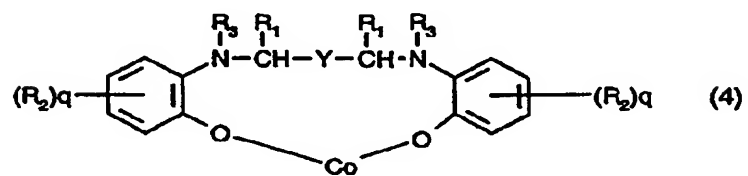
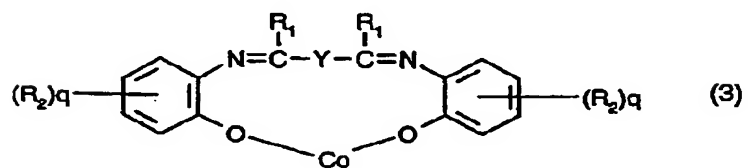
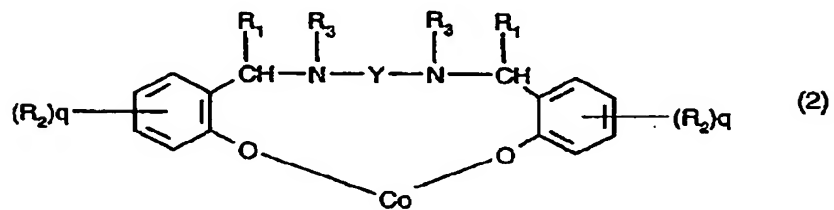
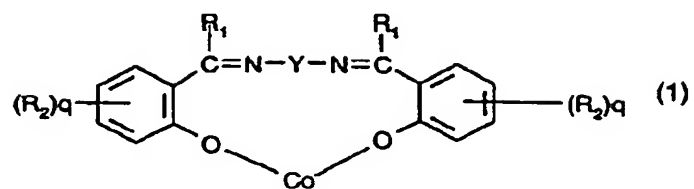
今回、本発明によって、他のある特定のコバルト化合物もペルオキシ化合物のための優れた漂白触媒でありそして、驚くべきことに、公知の漂白触媒に比較して向上した漂白効果をもたらすことが見いだされた。

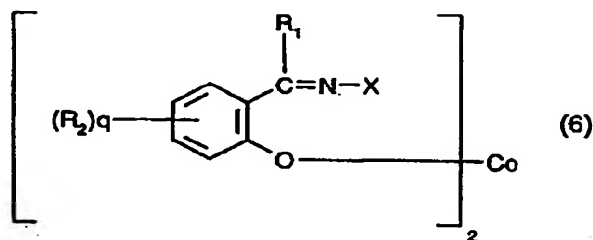
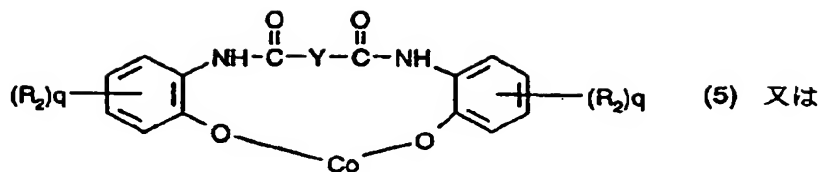
したがって、本発明は

(a) ペルオキシ化合物；と

(b) コバルト重量で0.0005乃至0.5%，好ましくは0.005乃至0.0

5 % の下記式のいずれか 1 つを有するコバルト化合物 :





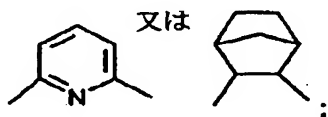
(式中、

$R_1$  は水素、アルキル、シクロアルキルまたはアリールであり；

$R_2$  は水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、NH (アルキル)、N (アルキル)<sub>2</sub>、N<sup>+</sup> (アルキル)<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>M、COOMまたはヒドロキシであり；

$R_3$  は水素またはアルキルであり；

Yは直接結合、アルキレン、シクロヘキシレン、o-, m-もしくはp-フェニレンを意味するかまたはYは下記式のいずれかの残基であり；



Xはアルキル、-CH<sub>2</sub>COOC<sub>1-4</sub>アルキル、アリール、-NH-フェニル、ヒドロキシ、アミノまたは-NH-C(=O)-NH<sub>2</sub>であり；

Mは水素、アルカリ金属原子、アンモニウムまたはアミンから形成された陽イオンであり；また

qは0, 1, 2または3であり、ただし、式(1)の化合物において、Yがアルキレンの場合、qは1, 2または3あり、かつ $R_2$ は好ましくはSO<sub>3</sub>Mである。

）とを含有する漂白または洗浄組成物を提供するものである。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $X$  の 1 つまたはそれ以上、または  $R_1$ 、 $R_2$  および  $X$  の 1 つの成分がアルキルである場合、好ましいアルキル基は  $C_1$ - $C_{12}$ -アルキル基、特に  $C_1$ - $C_4$ -アルキル基である。このアルキル基は直鎖状または分枝状でありうる。

$R_2$  が意味するアルコキシ基は好ましくは  $C_1$ - $C_8$ -アルコキシ基、特に  $C_1$ - $C_4$ -アルコキシ基である。このアルコキシ基は直鎖状または分枝状でありうる。

$R_2$  が意味するハロゲン原子は好ましくは臭素または、特に好ましくは塩素原子である。

$R_2$  が意味する  $N$  (場合によっては置換されたアルキル)<sub>2</sub> 基は、好ましくは、 $N$  (場合によっては置換された  $C_1$ - $C_4$  アルキル)<sub>2</sub> 基、特に好ましくは、 $N$  (メチル)<sub>2</sub> または  $N$  (エチル)<sub>2</sub> である。

$R_2$  が意味する  $N^{\oplus}$  (場合によっては置換されたアルキル)<sub>3</sub> 基は好ましくは  $N^{\oplus}$

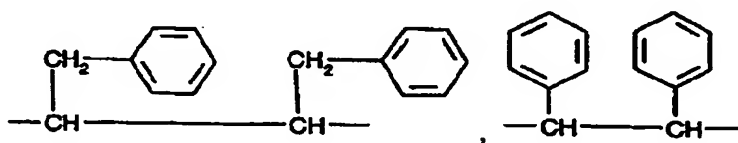
(場合によっては置換された  $C_1$ - $C_4$  アルキル)<sub>3</sub>、特に好ましくは、 $N^{\oplus}$  (メチル)<sub>3</sub> または  $N^{\oplus}$  (エチル)<sub>3</sub> である。

$R_1$  がシクロアルキルである場合、それは好ましくはシクロペンチルまたはシクロヘキシルである。

$R_1$  がアリールである場合、それは好ましくはフェニル基またはナフチル基である。アリール基である場合の  $R_1$  または  $X$ 、あるいは基  $Y$  の成分である場合のアリール基はいずれもたとえば次の置換基によって置換されていてもよい： $C_1$ - $C_4$  アルキルたとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチルまたは *tert*-ブチル； $C_1$ - $C_4$  アルコキシたとえば

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシまたは *tert*-ブトキシ；ハロゲンたとえばフッ素、塩素または臭素； $C_2$ - $C_5$  アルカノイル；ベンゾイル； $C_2$ - $C_5$  アルカノイルアミノたとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノまたはブチリルアミノ；ニトロ； $SO_3M$  または  $CO_2M$  ( $M$  は前記の意味を有する)；またはジ- $C_1$ - $C_4$  アルキルアミノ。

Yが非置換アルキレンである場合、それは好ましくはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>アルキレン残基、特に-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ブリッジである。Yは、また酸素または特に窒素で中断されたC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキレン残基、好ましくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (mは2、3、4または5である)を意味し、特に、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-または-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-架橋を意味する。Yはまた1つまたはそれ以上のアリールまたはアリーレン基、特にフェニル基またはフェニレン基によって置換または中断されたC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキレン残基でありうる。このタイプの好ましい基Yの例は下記式の基：



または-CH<sub>2</sub>-(o-, m-またはp-)フェニレン-CH<sub>2</sub>-である。

式(1)の化合物については、好ましくは各R<sub>1</sub>は水素であり、R<sub>2</sub>は水素、OHまたはSO<sub>3</sub>M (Mは前記の意味を有し、かつ好ましくはNaである)であり、qは1であり、そしてYは非置換C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルキレン、NHによって中断されたC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキレン、場合によっては置換されたo-, m-またはp-フェニレンによって中断または置換されたC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキレンであるか、またはYは場合

によっては置換されたo-, m-またはp-フェニレンである。

式(2)または(4)の化合物については、好ましくは各R<sub>1</sub>は水素であり、R<sub>2</sub>は水素、OHまたはSO<sub>3</sub>M (Mは前記の意味を有し、かつ好ましくはNaである)であり、R<sub>3</sub>は水素であり、qは0または1であり、そしてYはNHによって中断されたC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキレンである。

式(3)の化合物については、好ましくは各R<sub>1</sub>は水素であり、R<sub>2</sub>は水素、OHまたはSO<sub>3</sub>M (Mは前記の意味を有し、かつ好ましくはNaである)であり、qは0または1であり、そしてYはNHによって中断されたC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキレンである。

式(5)の化合物については、好ましくは各R<sub>2</sub>は水素であり、OHまたはS



$O_3M$  ( $M$ は前記の意味を有し、かつ好ましくは $Na$ である)であり、 $q$ は0または1であり、そして $Y$ は直接結合である。

式(6)の化合物については、各 $R_1$ が水素であり、 $R_2$ が水素、 $OH$ または $SO_3M$  ( $M$ は前記の意味を有し、かつ好ましくは $Na$ である)であり、 $q$ が1であり、かつ $X$ が $OH$ である化合物が好ましい。

式(1)乃至(6)の化合物のそれぞれについて、その化合物を中性の形、すなわち $M$ が存在する場合、それが水素以外のもの、好ましくはアルカリ金属、特に $Na$ またはアミンから形成された陽イオンであるものを使用するのが好ましい。

式(1)乃至(6)のコバルト化合物は新規化合物と考えられ、これはそれ自体本発明のいま1つの観点を構成する。式(1)乃至(6)の化合物は公知方法によって、たとえば、類似の銅化合物にかかわる米国特許第4,655,785号に記載されている方法と類似の方法によって製造することができる。

本発明の繊維漂白組成物のペルオキシ成分(a)は過酸化水素、過酸化水素を遊離する化合物、ペルオキシ酸、ペルオキシ酸漂白前駆体またはこれらの混合物でありうる。

過酸化水素を遊離する化合物は周知であり、その例としては、アルカリ金属の過酸化物、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩のごとき無機化合物ならびにペルオキシラウリン酸、ペルオキシ安息香酸、1,12-ジペルオキシドデカン酸、ジペルオキシイソフタル酸、尿素過酸化物のごとき有機化合物およびこれらの混合物を挙げることができる。過炭酸ナトリウムと過ホウ酸ナトリウムが好ましく、過ホウ酸ナトリウム-水和物が特に好ましい。

ペルオキシ酸化合物とペルオキシ酸漂白前駆体も周知であり、それらを記載した参考文献の一覧が上記の米国特許第5,114,606号に示されている。

ペルオキシ酸漂白前駆体の例は以下のものを含む：

ベンゾ(4H)-1,3-オキサジン-4-オン誘導体、特に置換2-フェニル-ベンゾ(4H)-1,3-オキサジン-4-オン、  
2-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)エチルナトリウム-4-スルホフ

エニルカーボネートクロライド (SPCC)、  
N-オクチル、N、N-ジメチル-N10-カルボフェノキシデシルアンモニウムクロライド (ODC)、  
3-(N、N、N-トリメチルアンモニウム) プロピルナトリウム-4-スルホフェニルカーカルボン酸塩、  
N、N、N-トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホナート、  
ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホナート (SBOBS)、  
N、N、N'、N'-テトラアセチルエチレンジアミン (TAED)、  
ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホナート、

ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾイルオキシベゾエート、および  
ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホナート (NOBS)。

好ましいのは、置換2-フェニル-ベンゾ(4H)-1,3-オキサジン-4-オン、NOBSおよびTAED前駆体である。

本発明による漂白または洗浄組成物中のペルオキシ化合物の量は、好ましくは組成物の全重量を基準にして0.5乃至50重量%、特に好ましくは2乃至20重量%の範囲である。

本発明の漂白または洗浄組成物が繊維漂白組成物である場合には、該組成物はさらに界面活性剤と洗浄剤ビルダー成分を含有するのが好ましい。

界面活性剤成分は、好ましくは陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤またはそれらの混合物であり、そして繊維漂白組成物の全量を基準にして好ましくは5乃至50重量%、特に好ましくは5乃至25重量%の量で存在する。

陰イオン界面活性剤成分は、たとえば、硫酸エステル、スルホン酸エステルまたはカルボン酸エステル界面活性剤またはこれらの混合物でありうる。

好ましい硫酸エステルは、アルキル基中に12乃至22個の炭素原子を有する硫酸アルキルであり、場合によっては、アルキル基中に10乃至20個の炭素原子を有するエトキシ硫酸アルキルと組み合わせて使用される。

好ましいスルホン酸エステルは、アルキル基中に9乃至15個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホナートである。

いずれの場合も、陽イオンは好ましくはアルカリ金属、特にナトリウムである。

好ましいカルボン酸エステルは式  $R-CO(R^1)CH_2COOM^1$  のアルカリ金属塩サルコシナートであり、ここで、Rはアルキルまたはアルケニル基中に9乃至17個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり、 $R^1$ は $C_1-C_4$ アル

キルであり、そして $M^1$ はアルカリ金属である。

非イオン界面活性剤成分は、たとえば、エチレンオキシドと $C_9-C_{15}$ 第一アルコールとの、1モル当りエチレンオキシド3乃至8モルを有する縮合物である。

洗浄剤ビルダー成分は、繊維漂白組成物の全量を基準にし、好ましくは5乃至80重量%、特に好ましくは10乃至60重量%の量で存在する。この洗浄剤ビルダー成分は、たとえば、アルカリ金属リン酸塩、特にトリポリリン酸塩；炭酸塩または重炭酸塩、特にそのナトリウム塩；ケイ酸塩；アルミノケイ酸塩；ポリカルボキシレート；ポリカルボン酸；有機ホスホナート；またはアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホナート）；あるいはこれらの混合物でありうる。

好ましいケイ酸塩は式  $NaHSi_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$  または  $Na_2Si_mO_{2m+1} \cdot pH_2O$  の結晶質層状化ケイ酸ナトリウムであり、ここでmは1、9乃至4の数であり、そしてpは0乃至20である。

好ましいアルミノケイ酸塩はゼオライトA、B、XおよびHSの名称で商業的に入手可能な合成物質並びにそれらの混合物である。ゼオライトAが好ましい。

好ましいポリカルボキシレートの例はヒドロキシポリカルボン酸エステル特にクエン酸エステル、ポリアクリル酸エステルまたはこれらのマレイン無水物との共重合体である。

好ましいポリカルボン酸の例はニトリロトリ酢酸およびエチレンジアミンテトラ酢酸である。

好ましい有機ホスホナートまたはアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホナート）はアルカリ金属エタン1-ヒドロキシジホスホナート、ニトリロトリメチレンホスホナート、エチレンジアミンテトラメチレンホスホナートおよびジエチレントリアミンペンタメチレンホスホナートである。

本発明の漂白または洗浄組成物は、好ましくはさらに1種またはそれ以上のコバルトと結合可能な剤、特にアミノカルボン酸塩、アミノホスホナート、ポリアミンまたはこれらの混合物を含有する。アミノカルボン酸塩の例はエチレンジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシーエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオナート、トリエチレンテトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート、エチレンジアミンジスキシナート、特にそのS、S異性体およびエタノールジグリシンであり、これらはそれぞれ酸の形またはそれぞれのアルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形で使用でき、さらにまたこれらの混合物も使用できる。アミノホスホナートの例はジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸とそれらの塩である。ポリアミンの例は、たとえば、ジエチレントリアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、1、1'、7、7'-テトラメチル-4-ヒドロキシメチル-ジエチレントリアミンおよび1、4、4'-トリメチル-1'-ヒドロキシメチル-エチレンジアミンである。コバルトと結合可能な最も好ましい剤はジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸およびこれらの塩ならびにジエチレントリアミンである。

コバルトと結合可能な剤は一般に本漂白または洗浄組成物の重量を基準にして0.1乃至10重量%、好ましくは0.1乃至3重量%の量で存在する。

コバルトと結合可能な剤を本発明の漂白または洗浄組成物に存在させることにより式(1)乃至(6)のコバルト化合物の使用により生じうるあらゆる繊維の損傷を少なくするという望ましい効果が得られる。

本発明の漂白または洗浄組成物が食器洗浄組成物である場合には、本組成物は

好ましくは、成分(a)および(b)に加え、洗浄剤ビルダー成分、好ましくは本発明の繊維漂白または洗浄組成物に関連して前記に例示したものと緩衝剤とを含有する。

しかし、本発明の好ましい食器洗浄組成物は実質的にリン酸塩を含有しないので、好ましいビルダー成分は、たとえば、クエン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム

、炭酸カルシウム、ゼオライトあるいはこれらの任意の混合物となろう。

本発明の食器洗浄組成物は、本組成物の洗浄性を向上させ、かつタンパク質性の汚れによる過剰の発泡を抑制するために、好ましくは、0.1乃至10重量%、より好ましくは0.5乃至5重量%の低発泡性または非発泡性非イオン界面活性剤を含有する。好適な低発泡性または非発泡性非イオン界面活性剤の例はエチレンオキシドとC<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>第一アルコールとの1モルあたり3乃至8モルのエチレンオキシドを有する縮合物である。

好ましくは、本発明の食器洗浄組成物は、5乃至60重量%の洗浄剤ビルダー成分および5乃至75重量%の緩衝剤を含有する。好ましい緩衝剤はアルカリ金属炭酸塩、重炭酸塩、ホウ酸塩またはケイ酸塩であり、特に好ましくはNa<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>比が2 : 1乃至1 : 4、特に1 : 1.8乃至1 : 2.5であるケイ酸ナトリウムである。

本発明の漂白または洗浄組成物は、上記した成分に加えて、その組成物が繊維漂白のために使用されるか、あるいは食器洗いのために使用されるかによって、さらに下記のごとき成分を含有することができる。すなわち、洗浄サイクル中における不安定な染料の繊維間の移動を防止するために有用なことが知られている1種またはそれ以上のポリマー；蛍光増白剤たとえばビスートリアジニルアミノースチルベンジスルホン酸、ビスートリアゾリルースチルベンジスルホン酸

ビスースチリルビフェニル、ビスーベンゾフラニルビフェニル、ビスーベンゾオキサリル誘導体、ビスーベンゾイミダゾリル誘導体、クマリン誘導体またはピラゾリン誘導体；汚れ沈殿防止剤たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロース；pH調整のための塩たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属ケイ酸塩；泡調節剤たとえばセッケン；スケール防止剤たとえばホスホナート特にエチレンジアミンテトラ（メチレンホスホナート）、ジエチレントリアミンペンター（メチレンホスホナート）またはエチレンヒドロキシジホスホナート、ポリアクリレート、ポリマレエートまたは6000までの分子量を有するその共重合体、またはポリペプチド；クレータたとえばガラス食器上の斑点発生を減少させるために

有効なヘクトライトまたはモンモリロナイト；噴霧乾燥および造粒特性を調節するための塩たとえば硫酸ナトリウム；芳香剤；さらに適切な場合は、静電防止および柔軟剤たとえばスメクタイトクレー；酵素たとえばプロテアーゼ（その例は、たとえば、EP-A-0530870に記載されている）、セルラーゼ、リパーゼ、オキシダーゼおよびアミラーゼ；光漂白剤；顔料；および／または色直し剤。これらの成分はもちろん使用される漂白系に対して安定なものでなければならぬ。

特に好ましい繊維漂白組成物助添加物は、洗浄サイクル中における不安定な染料の繊維間の移動を防止するために有用なことが知られているポリマーである。このようなポリマーの好ましい例は、場合によっては陰イオンまたは陽イオン置換基の導入によって変性されたポリビニルピロリドン、特に5,000乃至60,000、とりわけ1,000乃至50,000の分子量を有するものである。かかるポリマーは、好ましくは、洗浄剤の重量を基準にして0.05乃至5重量%、特に好ましくは0.2乃至1.7重量%の量で使用される。

本発明の漂白または洗浄組成物の処方は任意の常用技術によって実施することができる。

本漂白または洗浄組成物は固体として製造することができる。あるいはまた、繊維漂白組成物の場合は、たとえば、GB-A-2158454号明細書に記載されているような非イオン界面活性剤中ビルダーの懸濁物をベースとした、水の含量が5重量%以下、好ましくは0乃至1重量%の非水性液体繊維漂白組成物として製造することができる。

好ましくは、本漂白または洗浄組成物は粉末または顆粒の形状である。

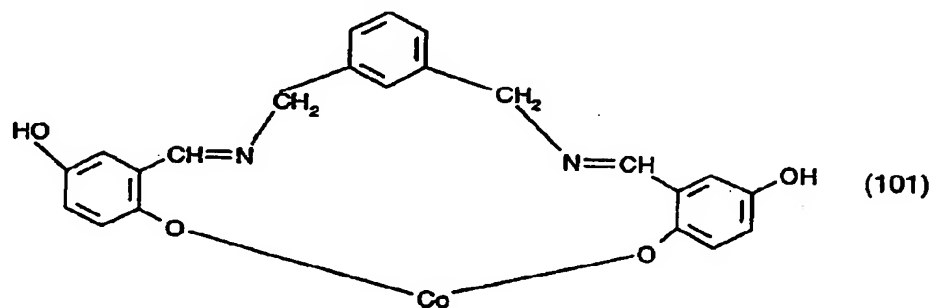
かかる粉末または顆粒の形状は、最初に成分（a）と（b）以外の上記のすべての成分を含有する水性スラリーを噴霧乾燥することによって基材粉末を形成し、次いでこの基材粉末に乾式混合によって成分（a）と（b）とを加えることによって製造することができる。また、別の方法として、界面活性剤成分とビルダー成分を含む水性スラリーに成分（b）を加え、次にこのスラリーを噴霧乾燥し、しかるのちこの混合物に成分（a）を乾式混合することができる。さらにいま

1つの方法として、陰イオン界面活性剤成分とビルダー成分とを含有し、非イオン性成分は存在しないかまたは一部分だけ存在する水性スラリーをつくり；別に非イオン界面活性剤成分に成分（b）を配合し、これを次いで噴霧乾燥した基材粉末に加え；そして最後に成分（a）をこの混合物に乾式混合する方法もある。

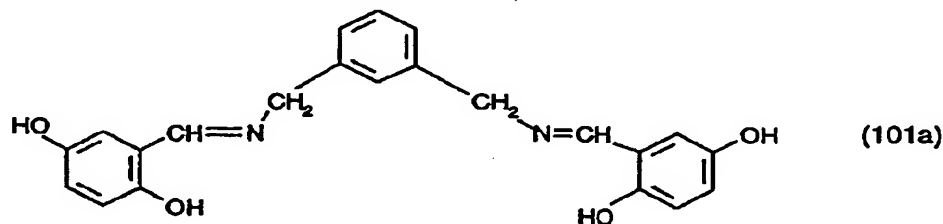
本発明はさらに、漂白または洗浄されるべき繊維または食器を有効量の本発明による漂白または食器洗浄組成物と接触させることを特徴とする漂白または洗浄方法を包含する。漂白または洗浄組成物は、好ましくは、コバルト錯体（b）が漂白または洗浄浴に0.001乃至100ppm、好ましくは0.01乃至20ppmのコバルトを与えるような量で使用される。

以下、本発明を実施例によってさらに説明する。部とパーセントは、特に別途記載のない限り、重量ベースである。

#### 実施例1



(A) 20℃においてエタノール40ml中2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド2.76gの溶液に $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジアミノ-m-キシレン1.35gを加えることにより黄色溶液が形成される。この溶液を90℃において30分間攪拌するとオレンジイエロー色の沈殿が形成される。20℃においてこの沈殿を濾過して下記式のオレンジ色の結晶性生成物3.03g（理論値の80%）が得られる。



下記実験式を有する式(101a)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{22}H_{20}N_2O_4$

計算値% : C 70.20; H 5.36; N 7.44; O 17.00.

測定値% : C 70.07; H 5.45; N 7.38; O 17.1.

(B) 水30ml中式(101a)の化合物1.35gの溶液に酢酸Co(II)0.9gを加え、得られる混合物を80℃において30分間攪拌する。沈殿が生じるので、これを濾過単離して暗褐色粉末として式(101)の化合物1.7g(理論値の100%)が得られる。

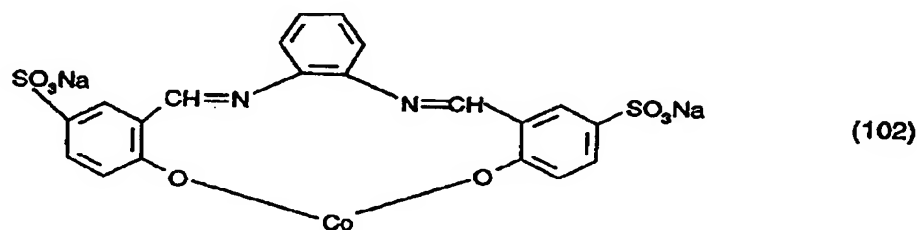
下記実験式を有する式(101)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{22}H_{18}N_2O_4 \cdot Co \cdot 3H_2O$

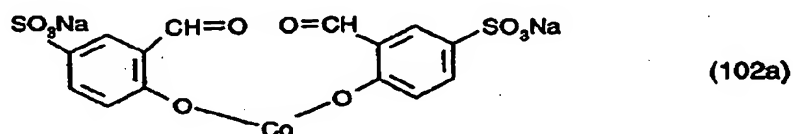
計算値% : C 54.2; H 4.96; N 5.74; Co 12.09.

測定値% : C 53.19; H 4.84; N 5.58; Co 12.50.

## 実施例2



(A) 水20ml中塩化コバルト(II)2.65gの溶液を水50ml中5-スルホサリチルアルデヒドの二ナトリウム塩10.6gの溶液に加える。得られる混合物を還流させながら3時間攪拌し、そのあと20℃まで冷却する。下記式を有する生成物が沈殿する：





生成物を濾過単離し、乾燥して濃黄色化合物として式(102a)の化合物9.3g(理論値の79.2%)が得られる。

下記実験式を有する式(102a)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{14}H_8S_2O_{10}Na_2Co \cdot 4H_2O$

計算値%: C 28.63; H 2.75; S 10.92; Co 10.04.

測定値%: C 28.48; H 2.83; S 11.06; Co 10.4.

(B) 水25ml中式(102a)の化合物2.89gの溶液に1,2-ジアミノベンゼン0.54gを添加し、この混合物を80℃において2時間攪拌する。その後、この反応混合物をエタノール150mlで希釈し、冷却し、そして濾過する。しかして、式(102)の暗褐色粉末3.0g(理論値の83.2%)が得られる。

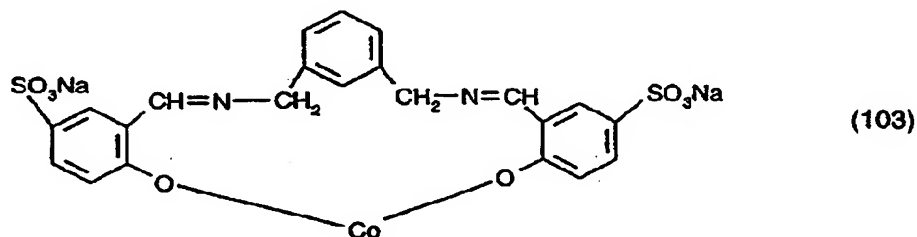
下記実験式を有する式(102)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{20}H_{12}N_2S_2O_8Na_2Co \cdot 8H_2O$

計算値%: C 33.23; H 3.93; N 3.87; S 8.87; Co 8.15; H<sub>2</sub>O 20.14

測定値%: C 33.36; H 3.91; N 4.13; S 8.51; Co 8.6; H<sub>2</sub>O 20.14

### 実施例3



水25ml中実施例2記載の式(102a)の化合物2.89gの溶液に $\alpha, \alpha'$ -ジアミノ-m-キシレン0.725gを加える。この混合物を80℃まで加熱し、この温度において2時間攪拌する。20℃まで冷却後、この混合物をエタノール150mlで希釈して濾過単離する。しかして式(103)の暗褐色生成物3.32g(理論値の88%)が得られる。

下記実験式を有する式(103)の化合物の元素分析の結果は以下の通りであ

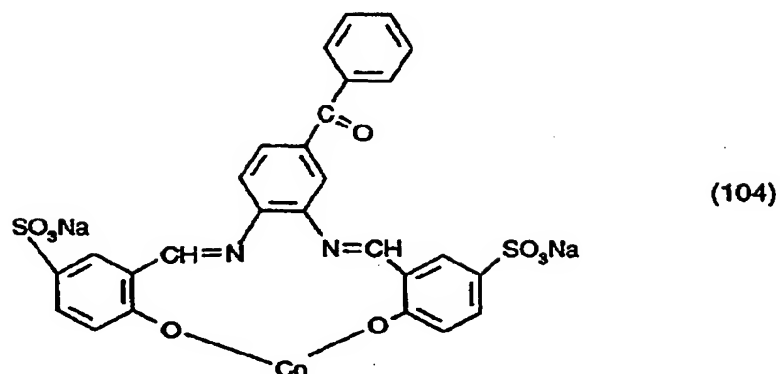
る。

実験式  $C_{22}H_{16}N_2S_2O_8Na_2Co$

計算値% : C 35.00; H 4.35; N 3.71; S 8.49; Co 7.81; H<sub>2</sub>O 19.81

測定値% : C 35.44; H 4.36; N 3.77; S 8.37; Co 7.56; H<sub>2</sub>O 19.81.

#### 実施例 4



実施例 2 (B) の操作を繰り返す。ただし、今回は 1, 2-ジアミノベンゼンの代わりに 3, 4-ジアミノベンゾフェノンを使用する。しかして、暗褐色粉末として式 (104) の化合物が理論値の 73% の収率で得られる。

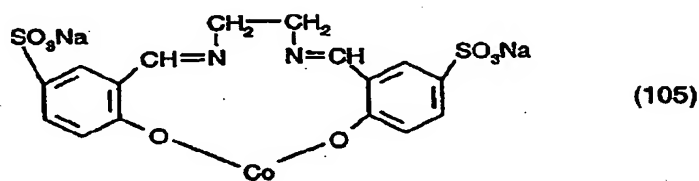
下記実験式を有する式 (104) の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{27}H_{16}N_2S_2O_9Na_2Co \cdot 8H_2O$

計算値% : C 39.39; H 3.89; N 3.40; S 7.79; Co 7.16; H<sub>2</sub>O 17.22

測定値% : C 39.59; H 3.79; N 3.37; S 7.81; Co 8.0; H<sub>2</sub>O 17.22.

#### 実施例 5



実施例 2 (B) の操作を繰り返す。ただし、今回は 1, 2-ジアミノベンゼンの代わりにエチレンジアミンを使用する。しかして、式 (105) の化合物が同じような収率で得られる。

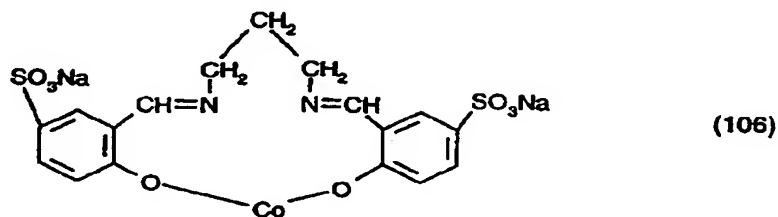
下記実験式を有する式(105)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{16}H_{12}N_2O_8S_2Na_2Co \cdot 8.34H_2O$

計算値% : C 28.28; H 4.25; N 4.12; S 9.44; Co 8.67;  $H_2O$  22.11

測定値% : C 28.30; H 4.44; N 4.70; S 9.10; Co 8.45;  $H_2O$  22.10.

#### 実施例 6



実施例 2 (B) の操作を繰り返す。ただし、今回は 1, 2-ジアミノベンゼンの代わりに 1, 3-ジアミノプロパンを使用する。しかして、式(106)の化合物が同じような収率で得られる。

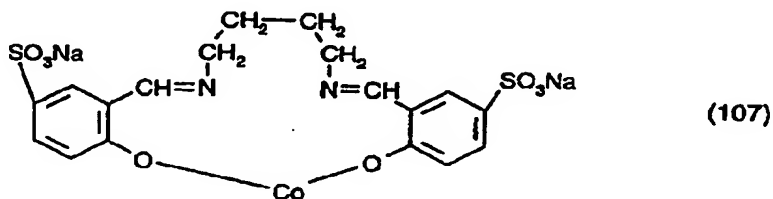
下記実験式を有する式(106)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{17}H_{14}O_8N_2S_2Na_2Co \cdot 8.34H_2O$

計算値% : C 30.88; H 4.13; N 4.24; S 9.70; Co 8.91;  $H_2O$  17.82

測定値% : C 30.43; H 4.25; N 4.20; S 9.25; Co 9.43;  $H_2O$  17.83

#### 実施例 7



実施例 2 (B) の操作を繰り返す。ただし、今回は 1, 2-ジアミノベンゼンの代わりに 1, 4-ジアミノブタンを使用する。しかして、式(107)の化合物が同じような収率で得られる。

下記実験式を有する式(107)の化合物の元素分析の結果は以下の通りである。

実験式  $C_{18}H_{16}N_2O_8S_2Na_2Co \cdot 6.87H_2O$

計算値% : C 31.74; H 4.40; N 4.11; S 9.42; Co 8.65;  $H_2O$  18.17

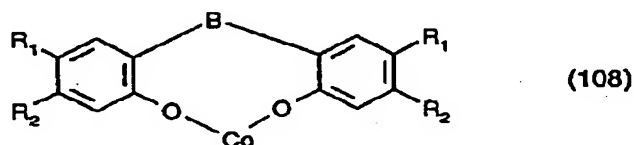
測定値% : C 31.08; H 4.39; N 4.12; S 9.25; Co 9.16;  $H_2O$  18.17

### 実施例 8-17

標準 (ECE) 洗浄剤粉末を下記成分を下記の比率でを使用して製造した:

ナトリウム ( $C_{11.5}$ ) アルキルベンゼンスルホナート	8.0%
獣脂-アルコール-テトラデカン-エチレングリコールエーテル (E0 14モル)	2.9%
ナトリウムセッケン	3.5%
三リン酸ナトリウム	43.8%
ケイ酸ナトリウム	7.5%
ケイ酸マグネシウム	1.9%
カルボキシメチルセルロース	1.2%
EDTA	0.2%
硫酸ナトリウム	21.2% および
水	9.8%

次に上記ECE粉末 7.5 g/l、過酸化水素 8.6 ミリモル/l および下記式の化合物 5  $\mu$  モル、10  $\mu$  モルまたは 50  $\mu$  モルを含有する水性洗浄浴を調整した:



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および B は下記表に記載した意味を有する)。

この水性洗浄液 (硬度 12 度の水道水を使用) 400 ml の中に赤ワイン、茶、コーヒーまたはブラックベリーで汚染した木綿試験布片 12.5 g および漂白し

た木綿布 37.5 g (すなわち、浴比は 1 : 8) を入れる。

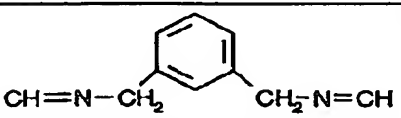
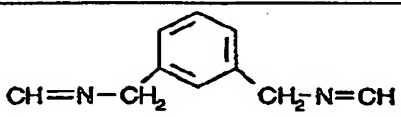
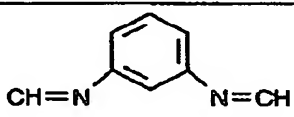
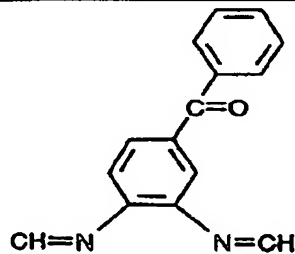
各洗浄浴をそれぞれ15℃から10分間かけて40℃の試験温度まで加熱し、この試験温度でさらに10分間保持する。次いで、各布片を水道冷流水ですすぎ洗いし、広げて乾かしそしてアイロンがけした。

次に、各試験布片の白色度（Y）をICS SF500分光光度計を使用して測定した。測定値Yは達成された漂白効果のレベルの尺度となる。1Y単位の差は視覚的に明瞭に検知できる程度である。

比較のため、過酸化水素のみを使用して（すなわち式108の化合物を使用しないで）40℃で洗浄した各布片についてもそれぞれY値を測定した。

得られた試験結果は次表に示すとおりである。

表

実施例/ 化合物	R <sub>a</sub>	R <sub>b</sub>	B	各濃度における 漂白効果 ΔY		
				5 μモル	10 μモル	50 μモル
対 照 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> のみ				< 10		
8 (105)	SO <sub>3</sub> Na	H	CH=N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N=CH	15.0	—	20.6
9 (107)	SO <sub>3</sub> Na	H	CH=N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N=CH	12.7	—	17.1
10 (106)	SO <sub>3</sub> Na	H	CH=N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N=CH	10.0	—	16.2
11 (103)	SO <sub>3</sub> Na	H		14.6	17.9	—
12	H	H	CH=N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N=CH	11.7	—	16.2
13	H	H	CH <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub>	14.5	—	18.5
14	H	H	NH-C(=O)-C(=O)-NH	12.3	—	17.6
15(101)	OH	H		15.1	—	19.1
16(102)	SO <sub>3</sub> Na	H		15.2	—	20.3
17(104)	SO <sub>3</sub> Na	H		16.2	—	19.1

表に示した結果から、本発明による繊維漂白組成物を使用して達成される漂白効果がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のみを使用して達成される漂白効果より著しく高いことが明らかである。

#### 実施例 18 と 19

実施例 8 乃至 17 に記載した方法によって、茶で汚染した木綿布片を ECE 粉

末 7. 5 g/l、過酸化水素 8. 6 ミリモル/l および式 (103) または (105) の化合物 50  $\mu$  モルを含有し、ホウ砂で pH 10 に緩衝された水性洗浄液を使用して 40℃ において 30 分間洗浄した。いずれの場合も、 $\Delta Y$  測定値は 20 であった。

### 実施例 20

下記の成分を下記の重量比で混ぜ合わせて機械洗浄用食器洗浄基材粉末を製造した：

クエン酸三ナトリウム二水和物	15 部；
平均分子量 80000 の 1 : 4 マレイン酸／アクリル酸共重合体	6 部；
非晶質ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ の比は 1:2)	9 部；
無水炭酸ナトリウム	20 部；
無水過炭酸ナトリウムブリーチ	9.1 部；
テトラアセチルエチレンジアミン	2.2 部；
式 (103) の化合物	0.03 部；
プロテアーゼ	0.04 部；
アミラーゼ	0.02 部；
非イオン界面活性剤	1.7 部；
無水硫酸ナトリウム	1.4 部。

上記基材粉末 3 g/l を含有する水性溶液を使用して 55℃ において陶器、ガラス器、刃物から選択された汚れた物を洗浄したところ、汚れ落ちは良好であった。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. J. Application No <b>PCT/EP 96/04353</b>	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 6 C11D3/39 C07F15/06 C07C251/24 C07C215/50 C07C215/76</b>	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 6 C11D C07F C07C</b>	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
P,X	WO 96 23860 A (PROCTER & GAMBLE) 8 August 1996  see page 10, last line - page 12, line 7 see claim 1; examples ---
X	EP 0 408 131 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 16 January 1991 cited in the application see claims 1,6,9; example XI see page 4 - page 7 see page 6, line 16 - line 20 see page 7, line 51 - line 53 --- -/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applicant's best cited to underlain the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search  <b>4 February 1997</b>	Date of mailing of the international search report  <b>17.02.97</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Loiselet-Taisne, S</b>

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1993)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern J Application No  
 PCT/EP 96/04353

C-(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 630 964 A (CIBA GEIGY AG) 28 December 1994 see claims 11-20; examples 1-12,17,18,25 ---	1-51
Y	EP 0 392 592 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 17 October 1990 see examples & US 5 114 511 A cited in the application ---	1-51
X	US 4 861 904 A (SUGIE KIYOSHI) 29 August 1989 see claim 1; examples 1-4 ---	46
P,A	EP 0 693 550 A (CIBA GEIGY AG) 24 January 1996 see claims 1-25; examples 1,3,4,7-17,27 ---	1-51
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , vol. 69, 1947, WASHINGTON DC US, pages 1886-1893, XP000611957 R.H BAILES ET AL: "The oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds" see page 1886 - page 1889 ---	46
X	DE 23 37 332 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 14 February 1974 see claims 1-3; examples 2-4 ---	46
X	EP 0 154 248 A (BASF AG) 11 September 1985 see claims 1-3; example ---	46
X	US 3 859 317 A (HUTCHINGS DAVID A) 7 January 1975 see claim 1 -----	46

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/EP 96/04353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9623860	08-08-96	AU-A- 4967396	21-08-96
EP-A-0408131	16-01-91	DE-D- 69019617 DE-T- 69019617	29-06-95 28-09-95
EP-A-0630964	28-12-94	AU-B- 671739 AU-A- 6481794 BR-A- 9402452 CA-A- 2126167 GB-A- 2279074 JP-A- 7026291 US-A- 5462564	05-09-96 22-12-94 24-01-95 20-12-94 21-12-94 27-01-95 31-10-95
EP-A-0392592	17-10-90	CA-A,C 2014321 DE-D- 69014384 DE-T- 69014384 ES-T- 2066099 US-A- 5114611	13-10-90 12-01-95 20-04-95 01-03-95 19-05-92
US-A-4861904	29-08-89	JP-C- 1669371 JP-B- 3059748 JP-A- 62244470 JP-C- 1677363 JP-B- 3070533 JP-A- 63001422 JP-A- 63093789	12-06-92 11-09-91 24-10-87 13-07-92 08-11-91 06-01-88 25-04-88
EP-A-0693550	24-01-96	AU-A- 2711195 BR-A- 9503400 CA-A- 2154242 GB-A- 2291440 JP-A- 8067687	01-02-96 27-02-96 22-01-96 24-01-96 12-03-96
DE-A-2337332	14-02-74	JP-A- 49102721 JP-C- 848812 JP-A- 49031790 JP-B- 51021678 FR-A- 2193849 GB-A- 1435835 US-A- 3956211	27-09-74 09-03-77 22-03-74 03-07-76 22-02-74 19-05-76 11-05-76

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. J. Application No.  
PCT/EP 96/04353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0154248	11-09-85	DE-A- 3407149 JP-A- 60202713 US-A- 4973606	29-08-85 14-10-85 27-11-90
US-A-3859317	07-01-75	BE-A- 820401 CA-A- 1016952 DE-A- 2444235 FR-A- 2245601 GB-A- 1433299 JP-C- 1111638 JP-A- 50059341 JP-B- 56052889 NL-A- 7412668	16-01-75 06-09-77 03-04-75 25-04-75 22-04-76 31-08-82 22-05-75 15-12-81 02-04-75

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1990)

---

フロントページの続き

(81) 指定国            EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF  
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S  
Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD  
, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG  
, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU,  
IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, L  
T, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL  
, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US,  
UZ, VN

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>C11D 3/39, C07F 15/06, C07C 251/24, 215/50, 215/76</b>		<b>A1</b>	(11) International Publication Number: <b>WO 97/14779</b>
			(43) International Publication Date: 24 April 1997 (24.04.97)
(21) International Application Number: <b>PCT/EP96/04353</b>		(81) Designated States: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) International Filing Date: 7 October 1996 (07.10.96)			
(30) Priority Data: 9521431.8 19 October 1995 (19.10.95) GB 9609549.2 8 May 1996 (08.05.96) GB			
(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).		<b>Published</b> With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.	
(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): REINEHR, Dieter [DE/DE]; Wolfsheule 10, D-79400 Kandern (DE). METZGER, Georges [FR/FR]; 228, Herrenweg, F-68480 Moernach (FR).			
(74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(54) Title: BLEACHING OR WASHING COMPOSITION			
(57) Abstract  A bleaching or washing composition comprising a peroxy compound and a specified cobalt compound is disclosed, as well as a process for bleaching or washing a fabric or dishes by contacting them with said bleaching or washing composition.			